

(19) Japan Patent Office  
(12) Patent Disclosure Bulletin

(11) Patent Application Disclosure Bulletin No.: 7-285269  
(44) Patent Application Disclosure Bulletin Date: November 31, 1995  
Request for Examination: Not yet made  
Number of Inventions: 7 FD  
Total Pages: 10

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> Identification Code Internal File Nos.

B 41 M 5/26

5/30

FI

Tech. Indic.

B 41 M 5/17

102

---

(21) Patent Application No.: 6-104957  
(22) Patent Application Date: April 19, 1994  
(72) Inventor: Kunio Hayakawa  
1-3-6 Naka Magome, Ota-ku, Tokyo  
" Masashi Torii  
1-3-6 Naka Magome, Ota-ku, Tokyo  
(71) Applicant: Ricoh Co., Ltd.  
1-3-6 Naka Magome, Ota-ku, Tokyo  
(74) Agent: Toshiaki Ikeura, Patent Attorney (and 1  
other)

(54) Title of Invention: Recording material

(57) Abstract

Purpose: To provide a thermal recording material which uses a novel color forming reaction and which has excellent preservability and reliability (especially reliability with respect to chemicals).

Constitution: A thermal recording material, characterized in that nitrogen-containing heterocyclic compounds such as the compounds shown by the general formulas below, or aromatic polyvalent hydroxyl compounds, acidic substances, or carbonyl compounds and/or quinone compounds shown by the general formula below are used as constitutive elements.



Claims:

(1) A thermal recording material, characterized in that a color forming layer the principal ingredients of which are nitrogen-containing heterocyclic compounds and acidic substances is formed on a support.

(2) A recording material in accordance with Claim (1), characterized in that said nitrogen-containing heterocyclic compounds are compounds shown by general formula (I) below:



(wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> are hydrogen atoms, halogen atoms, optionally substituted alkyl groups, optionally substituted aryl groups, or optionally substituted aralkyl groups.

(3) A recording material in accordance with Claim (1), characterized in that carbonyl compounds shown by general formula (II) below are compounded into said color forming layer:



(wherein R is a hydrogen atom, alkyl group, phenyl group, or 4-formylphenyl group).

(4) A recording material, characterized in that a color forming layer the principal ingredients of which are aromatic polyvalent hydroxyl compounds, acidic substances, and carbonyl compounds shown by general formula (II) below is formed on a support:



(5) A recording material in accordance with Claim (1) or Claim (4), characterized in that quinone compounds are also compounded into said color forming layer.

(6) A recording material in accordance with Claim (1) or Claim (4), characterized in that said acidic substances are compounds which produce thermal decomposition and produce acidity when heated.

(7) A recording material in accordance with Claim (1) or Claim (4), characterized in that heat-fusible substances are also compounded into said color forming layer.

Detailed Explanation of Invention:

[0001]

Field of Use in Industry

This invention concerns a novel type of recording material; in particular, it concerns a recording material with excellent image reliability.

[0002]

Prior Art

In general, most thermal recording materials presently consist of heat-sensitive recording layers, the principal ingredients of which are electron-donating, colorless or lightly colored dye precursors and electron-accepting developers, which are placed on supports; by heating them with thermal heads, thermal pens, laser light, etc., the dye precursors and developers are made to react instantly and the recorded images are obtained. Examples of them are disclosed in Japan Patent Bulletins Nos. 43-4160 and 45-14039. Such thermal recording materials have the advantages that recordings can be obtained with comparatively simple devices, they are easily preserved, and little noise is produced. therefore, they are widely used as recording materials for facsimile machines, label printers, ticket vending machines, etc.

[0003]

Thermal recording materials which use such electron-donating colorless dyes and electron-accepting developers have excellent properties, such as color-forming sensitivities, color densities, etc. However, since they use reversible reactions of leuco dyes, they also have undesirable properties, such as the fact that, when the developed images are left for long periods, they naturally fade, and they also fade over short periods due to contact with chemicals, oils, water, etc., or exposure to light. Examples of thermal recording materials which use irreversible reactions are metal salt thermal recording materials which use organic reducing agents, chelating agents, etc., as electron donors and organic acid metal salts as electron acceptors, such as those disclosed in Japan Patents Nos. 32-877, 34-6485, etc., and thermal recording materials consisting of imino and isocyanate compounds, such as those disclosed in Japan Patent Disclosure Bulletins Nos. 58-38733 and 58-54085. These thermal recording materials have excellent recorded image stability, but they have drawbacks, such as coloration of textured parts, color seepage, etc. Furthermore, an example of using acetoxindole and organic salts as color forming materials is given in Japan Patent Disclosure Bulletin No. 5-38875, but it has not yet reached the practical stage from the point of view of color forming ability.

[0004]

Problems Which the Invention Seeks to Solve

The purpose of this invention is to solve the aforementioned problems seen in thermal recording materials of the prior art and provide a recording material which uses a novel color forming reaction and which has excellent preservability and reliability.

[0005]

### Means for Solving These Problems

This invention provides the aforementioned recording material, which is characterized by the fact that a color forming layer the principal ingredients of which are nitrogen-containing heterocyclic compounds and acidic substances is formed on a support. In particular, the aforementioned nitrogen-containing heterocyclic compounds are compounds shown by general formula (I) below.



(wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> are hydrogen atoms, halogen atoms, optionally substituted alkyl groups, optionally substituted aryl groups, or optionally substituted aralkyl groups. Or, it provides the aforementioned recording material, which is characterized by the fact that carbonyl compounds shown by general formula (II) below are compounded into said color forming layer.



(wherein R is a hydrogen atom, alkyl group, phenyl group, or 4-formylphenyl group). Moreover, this invention provides a recording material which is characterized by the fact that a color forming layer the principal ingredients of which are aromatic polyvalent hydroxyl compounds, acidic substances, and carbonyl compounds shown by general formula (II) below is formed on a support.



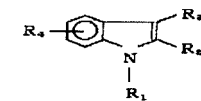
(wherein R is a hydrogen atom, alkyl group, phenyl group, or 4-formylphenyl group). Furthermore, this invention provides a recording material which is characterized by the fact that quinone compounds are also compounded into the aforementioned color forming layer, or the aforementioned acidic substances are compounds which produce thermal decomposition and produce acidity when heated, or that heat-fusible substances are also compounded into said color forming layer.

[0006]

That is, the inventors discovered that, in a recording material in which color forming ingredients consisting primarily of aromatic polyvalent hydroxyl compounds and acidic substances are developed by, for example, heating, the aforementioned problems are solved by also using quinone compounds and/or compounds with 2 or more carbonyl groups in their molecules, shown by general formula (II) above, as carbonyl compounds, and thus achieved this invention. The thermal recording material of this invention will be explained by giving specific examples of recording materials.

[0007]

Examples of the nitrogen-containing heterocyclic compounds used in this invention are indole, isoindole, indazole, carbazole, quinoline, pyridine, isoquinoline, cinolin, quinazoline, quinoxaline, phthalazine, purine, pyrole, imidazole, pyrazole, etc., but indole derivatives shown by general formula (I) below are desirable.



(I)

Specific examples of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> are hydrogen or halogen (fluorine, chlorine, etc.) atoms; alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, isopropyl, isobutyl, ter-butyl, chloromethyl, hydroxyethyl, methoxyethyl, phenoxyethyl, pyridylethyl, dichlorophenoxyethyl, etc., groups which are optionally substituted with halogen atoms or carbonyl, cyano, alkoxycarbonyl, oxa, aryloxycarbonyl, substituted amino, hydroxyl, etc., groups; alkyl groups, such as phenyl, tolyl, chlorophenyl, methoxyphenyl, acetylphenyl, cyanophenyl, hydroxyphenyl, trifluoromethylphenyl, methanesulfonylphenyl, naphthyl, nitrophenyl, etc., groups; phenyl or naphthyl groups which are optionally substituted with one or more alkoxy or aryloxy groups, halogen atoms, or cyano, nitro, acyl, arylsulfonyl, hydroxyl, carbonyl, etc., groups; alkyl groups, such as benzyl, phenetyl, chlorobenzyl, dichlorobenzyl, nitrobenzyl, hydroxybenzyl, methylbenzyl, cyanobenzyl, methoxybenzyl, etc., groups; and aralkyl groups which are optionally substituted with one or more alkoxy groups, halogen atoms, or cyano, nitro, hydroxyl, etc., groups.

[0008]

The following compounds are examples of the compounds shown by general formula (I), but they are not limited to these: indole, 1-methylindole, 1-ethylindole, 1-phenylindole, 1-benzylindole, 1,2-dimethylindole, 1-methyl-2-phenylindole, 2-methylindole, 3-methylindole, 2-phenylindole, 2-hydroxyphenylindole, 2-benzylindole, 3-phenylindole, 3-benzylindole, 1-methyl-2-ethylindole, 1,3-dimethylindole, 2,3-dimethylindole, 2,5-dimethylindole, 5-chloroindole, 5-chloro-1,2-dimethylindole, 5-chloro-1-methyl-2-phenylindole, 5-hydroxyindole, 5-hydroxy-1,2-dimethylindole, 5-methoxy-1,2-dimethylindole, 1-methyl-2-chloromethylindole, 1-methyl-2-tolylindole, etc.

[0009]

Examples of the aromatic polyvalent hydroxyl compounds used in this invention are resorcin, hydroquinone, pyrogallol, phloroglucin, hydroxyhydroquinone, pyrogallol-4-carboxylic acid, phloroglucin carboxylic acid, dihydroxynaphthalene, etc.

[0010]

Furthermore, the acidic substances used in this invention may be protonic acids and Lewis acids which are generally used. Specific examples of them are carboxylic acids; sulfur-containing acids, such as sulfonic acid and sulfinic acid; phosphorus-containing acids, such as phosphoric acid; and metal salt compounds. More spe-

cific examples are: dinitrobenzoic acid, dichlorobenzoic acid, dihydroxybenzoic acid, salicylic acid, acetylsalicylic acid, maleic acid, benzoic acid, cyanobenzoic acid, nitrobenzoic acid, trifluoromethylbenzoic acid, methoxybenzoic acid, chlorobenzoic acid, aminobenzoic acid, hydroxybenzoic acid, naphthoic acid, 3,4-dihydroxyphenyl-4'-tolylsulfone, benzene sulfonic acid, toluene sulfonic acid, benzyl sulfinic acid, toluene sulfinic acid, mesitylene sulfonic acid, diphenylphosphonic acid, phenylphosphonic acid, phenylphosphonous acid, phenylphosphoric acid, phenylphosphinic acid, zinc salicylate, zinc chloride, zinc bromide, aluminum chloride, nitrophthalic acid, nitroisophthalic acid, gallic acid, trifluoromethylphthalic acid, methanesulfonic acid, ethanesulfonic acid, hydroxybenzenesulfonic acid, nitrobenzenesulfonic acid, chlorobenzenesulfonic acid, methanesulfinic acid, ethanesulfinic acid, hydroxybenzenesulfinic acid, nitrobenzenesulfinic acid, chlorobenzenesulfinic acid, etc.

[0011]

Furthermore, compounds which produce thermal decomposition and produce acidity when heated can be used in this invention. Examples of such compounds are sulfonic acid ester compounds, aromatic acetyloxy compounds, etc.; however, sulfonic acid esters with heat decomposition temperatures of 60°C or higher are especially desirable. Examples of sulfonic acid ester compounds with heat decomposition temperatures of 60°C or higher used in this invention are organic sulfonic acids, such as benzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, 4-bromobenzenesulfonic acid, 4-methoxybenzenesulfonic acid, 4-benzyloxybenzenesulfonic acid,  $\beta$ -naphthalenesulfonic acid, 1,3-benzenedisulfonic acid, methanesulfonic acid, ethanesulfonic acid, 2-nitrobenzenesulfonic acid, 3-nitrobenzenesulfonic acid, 4-nitrobenzenesulfonic acid, etc.; and ester compounds, such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol, 2-phenylethanol, 1-phenylpropanol, butanol, isobutanol, secondary butanol, tertiary butanol, amyl alcohol, cyclohexanol, 2-methylhexanol, 4-methylhexanol, 4-tertiary butylcyclohexanol, 2-cyclohexanol, 4-cyclohexanol, 2,6-dimethylcyclohexanol, benzhydrol, 1-phenylethanol, 2,3-dihydroinden-2-ol, 2-phenyl-1,3-dioxan-5-ol, ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 2,5-hexanediol, 1,2-cyclohexanediol, 1,3-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanediol, 2,2-bis(4-cyclohexyl)propane, etc.

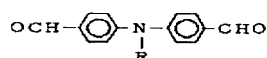
[0012]

Further specific examples are cyclohexyl-p-toluene sulfonate, cyclohexylbenzene sulfonate, cyclohexyl-o-nitrobenzene sulfonate, cyclohexyl-m-nitrobenzene sulfonate, cyclohexyl-p-nitrobenzene sulfonate, cyclohexyl- $\beta$ -naphthalene sulfonate, cyclohexylmethane sulfonate, 2-methylcyclohexyl-p-toluene sulfonate, 2-methylcyclohexylbenzene sulfonate, 2-methylcyclohexyl-o-nitrobenzene sulfonate, 2-methylcyclohexyl-m-nitrobenzene sulfonate, 2-methylcyclohexyl-p-nitrobenzene sulfonate, 2-methylcyclohexyl- $\beta$ -naphthalene sulfonate, 2-methylcyclohexylmethane sulfonate, 2-cyclohexylcyclohexyl-p-toluene sulfonate, 2-cyclohexylcyclohexyl benzene sulfonate, 2-cyclohexylcyclohexyl-o-nitrobenzene sulfonate, 2-cyclohexylcyclohexyl-m-nitrobenzene sulfonate, 2-cyclohexylcyclohexyl-p-nitrobenzene sulfonate, 2-cyclohexylcyclohexyl- $\beta$ -naphthalene sulfonate, 2-cyclohexylcyclohexylmethane sul-

fonate, 4-tertiary butylcyclohexyl-p-toluene sulfonate, 4-tertiary butylcyclohexylbenzene sulfonate, 4-tertiary butylcyclohexyl-o-nitrobenzene sulfonate, 4-tertiary butylcyclohexyl-m-nitrobenzene sulfonate, 4-tertiary butylcyclohexyl-p-nitrobenzene sulfonate, 4-tertiary butylcyclohexyl-β-naphthalene sulfonate, 4-tertiary butyl cyclohexylmethane sulfonate, 1,3-cyclohexylene bis(p-toluene sulfonate), 1,3-cyclohexylene bis(benzene sulfonate), 1,3-cyclohexylene bis(o-nitrobenzene sulfonate), 1,3-cyclohexylene bis(m-nitrobenzene sulfonate), 1,3-cyclohexylene bis(p-nitrobenzene sulfonate), 1,3-cyclohexylene bis(methane sulfonate), 1,3-cyclohexylene bis(β-naphthalene sulfonate), 1,4-cyclohexylene bis(p-toluene sulfonate), 1,4-cyclohexylene bis(benzene sulfonate), 1,4-cyclohexylene bis(o-nitrobenzene sulfonate), 1,4-cyclohexylene bis(m-nitrobenzene sulfonate), 1,4-cyclohexylene bis(p-nitrobenzene sulfonate), 1,4-cyclohexylene bis(methane sulfonate), 1,4-cyclohexylene bis(β-naphthalene sulfonate), 2,3-butylene bis(p-toluene sulfonate), 2,3-butylene bis(benzene sulfonate), 2,3-butylene bis(o-nitrobenzene sulfonate), 2,3-butylene bis(m-nitrobenzene sulfonate), 2,3-butylene bis(p-nitrobenzene sulfonate), 2,3-butylene bis(methane sulfonate), 2,3-butylene bis(β-naphthalene sulfonate), diphenylmethane-p-toluene sulfonate, diphenylmethanebenzene sulfonate, diphenylmethane-o-nitrobenzene sulfonate, diphenylmethane-m-nitrobenzene sulfonate, diphenylmethane-p-nitrobenzene sulfonate, diphenylmethane sulfonate, diphenylmethane-β-naphthalene sulfonate, 1-phenylethyl-p-toluene sulfonate, 1-phenylethylbenzene sulfonate, 1-phenylethyl-o-nitrobenzene sulfonate, 1-phenylethyl-m-nitrobenzene sulfonate, 1-phenylethyl-p-nitrobenzene sulfonate, 1-phenylethylmethane sulfonate, 1-phenylethyl-β-naphthalene sulfonate, 4-cyclohexylcyclohexylbenzene sulfonate, 2-phenyl-1,3-dioxan-5-ylbenzene sulfonate, 2,3-dihydroinden-2-ylbenzene sulfonate, etc.

[0013]

Examples of carbonyl compounds shown by general formula (II) below which can be used in this invention are bis(4-formylphenyl)methylamine, bis(4-formylphenyl)ethylamine, bis(4-formylphenyl)amine, and tris(4-formylphenyl)amine; these compounds are obtained by the synthesis method shown in USP 2,558,285.

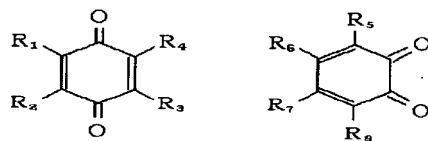


(II)

(wherein R is a hydrogen atom, alkyl group, phenyl group, or 4-formylphenyl group).

[0014]

By using quinone compounds, also, as color forming ingredients in the thermal recording material of this invention, images with higher reliability can be obtained. Specific examples of the quinone compounds which can be used are compounds shown by general formula (III) below



(III)

(wherein R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub> are halogen atoms or cyano, nitro, carboxyl, alkoxycarbonyl, aryloxy-carbonyl, aralkyloxycarbonyl, alkylsulfonyl, and allylsulfonyl groups).

[0015]

Specific examples of these compounds are benzoquinone, naphthoquinone, anthraquinone, chloranil, 2-methylnaphthoquinone, dichloronaphthoquinone, chloranilic acid, dibenzoylbenzoquinone, dicyanodichlorobenzoquinone, tetracyanoquinone, dibromodicyanoquinone, tetrabromoquinone, tetramethoxycarbonylbenzoquinone, tetraphenoxycarbonylbenzoquinone, dibenzyloxydichlorobenzoquinone, and diethoxycarbonyldiphenylsulfonylbenzoquinone.

[0016]

Moreover, the heat sensitivity of the heat-sensitive recording material of this invention can be increased by using heat-fusible compounds as color forming ingredients as well. Desirable heat-fusible compounds which can be used are heat-fusible compounds which have been used in conventional leuco type heat-sensitive recording materials and phenol compounds which have been used as color developers. Especially when compounds which produce thermal decomposition and produce acidity when heated are used as acidic substances, the effect can be expected that the decomposition is accelerated in an acidic atmosphere; therefore, it is desirable to use phenol compounds. In this case, organic carboxylic acids other than phenol compounds can also be used.

[0017]

Specific examples of these heat-fusible compounds are 4,4'-isopropylidene bisphenol, 4,4'-diphenolsulfone, 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfone, 4-benzyloxy-4'-hydroxydiphenylsulfone, bis(4-hydroxy-3-allylphenyl)sulfone, benzyl 4-hydroxybenzoate, methyl bis(4-hydroxyphenyl) acetate, benzyl bis(4-hydroxyphenyl) acetate, bis(4-hydroxy-3-methylphenyl) sulfide, 1,7-bis(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptane, 3,4-dihydroxy-4'-methylsulfone, 2,4'-diphenolsulfone, 1,3-bis(4-hydroxycumyl)benzene, benzyl protocatechuic acid, 1,3-bis(4-hydroxyphenylthio)propane, 1,3-bis(4-hydroxyphenylthio)dihydroxypropane, stearic acid amide, p-benzylbiphenyl, triphenylmethane, benzyl p-benzyloxybenzoate, phenyl 1-hydroxy-2-naphthoate, diphenyl carbonate, dibenzyl terephthalate, dibenzyl oxalate, oxalic acid (p-tolylmethyl) ester, 1,4-bis(2-vinyloxyethoxy)benzene, 1,4-bis(phenoxy)ethane, phenyl p-toluene sulfonate, etc.

[0018]

The thermal recording material of this invention can be made by finely dispersing nitrogen-containing heterocyclic compounds or aromatic polyvalent hydroxyl compounds and acidic substances, ordinarily in water, to form a coating liquid which is



used to coat a support. Therefore, binders are ordinarily used in the coating liquids of the heat-sensitive color forming layer of this invention; these binders may be starches, hydroxyethyl cellulose, carboxymethyl cellulose, gelatin, casein, gum Arabic, polyvinyl alcohol, carboxyl-modified polyvinyl alcohol, diisobutylene/maleic anhydride copolymer salts, styrene/maleic anhydride copolymer salts, ethylene/acrylic acid copolymer salts, styrene/acrylic acid copolymer salts, styrene/butadiene copolymer emulsions, urea resins, melamine resins, amide resins, etc.

[0019]

Furthermore, various kinds of auxiliary agents can be added to the coating liquid, if desired. For example, one can use suitable dispersing agents, such as sodium diocetylsulfosuccinate, sodium dodecylbenzenesulfonate, lauryl alcohol sulfuric acid esters, and fatty acid metal salts; ultraviolet absorbers, such as benzophenone ultraviolet absorbers; and other foam quenchers, fluorescent dyes, colorant dyes, etc. Furthermore, if desired, one can add waxes, such as zinc stearate, calcium stearate, polyethylene wax, carnauba wax, ester waxes, etc., and inorganic pigments, such as kaolin, clay, talc, calcium carbonate, fired kaolin, titanium oxide, diatomaceous earth, etc.

[0020]

The supports which can form the heat-sensitive recording material of this invention include paper, films, synthetic paper, etc.

[0021]

Moreover, the heat sensitivity can be greatly increased in this invention by forming a middle layer, the principle ingredient of which is plastic spherical hollow particles consisting of a thermoplastic resin, between the support and the heat-sensitive color forming layer. The middle layer of this invention, the principle ingredient of which is plastic spherical hollow particles, is used as an insulating layer; it has the effect of efficiently using the heat energy. The hollow particles used in this case are micro hollow particles which are already in a foam state and which have a thermoplastic resin as their shells, inside of which is air or another gas. Ones with average diameters of 2-10  $\mu\text{m}$  can be used. For the thermoplastic resins which are used as the shells, copolymer resins which have vinylidene chloride and acrylonitrile as their principal ingredients are desirable.

[0022]

#### Working Examples

Next, this invention will be explained in further detail by working examples. Furthermore, the percentages and parts used below are on a weight basis. Liquids A, B, C, D, E, F, and G were prepared by dispersing mixtures with the following compositions using a magnetic ball mill.

##### Liquid A

Compound shown by (A) in Table 1	10 parts
10% Polyvinyl alcohol aqueous solution	10 parts
Water	30 parts

##### Liquid B

Compound shown by (B) in Table 1	10 parts
10% Polyvinyl alcohol aqueous solution	10 parts
Water	30 parts
Liquid C	
Compound shown by (C) in Table 1	10 parts
10% Polyvinyl alcohol aqueous solution	10 parts
Water	30 parts
Liquid D	
Compound shown by (D) in Table 1	10 parts
10% Polyvinyl alcohol aqueous solution	10 parts
Water	30 parts
Liquid E	
Chloranil	10 parts
10% Polyvinyl alcohol aqueous solution	10 parts
Water	30 parts
Liquid F	
Calcium carbonate	10 parts
10% Polyvinyl alcohol aqueous solution	10 parts
Water	30 parts
Liquid G	
Zinc stearate	10 parts
10% Polyvinyl alcohol aqueous solution	10 parts
Water	30 parts

[0023]

#### Working Examples 1-13

Liquids A-G were mixed in the proportions A:B:D:E:F:G = 1:1:6:1:3:1 to prepare a heat-sensitive coating liquid. This liquid was applied to a support consisting of paper with a weight of 52 g/m<sup>2</sup>, so that the quantity adhering to the support was 14 g/m<sup>2</sup>. After drying, a calendering treatment was performed so that the Beck smoothness degree became 500-3000 seconds. In this way the heat-sensitive recording materials of the various working examples were produced.

[0024]

#### Working Examples 14-19

Heat-sensitive recording materials were produced in the same manner as in Working Examples 1-13 except that liquids A-G were mixed in the proportions

A:B:C:D:E:F:G = 1:1:4:2:1:3:1 to prepare the heat-sensitive coating liquid.

[0025]

#### Comparison Example 1

The heat-sensitive recording material of Comparison Example 1 was produced in the same manner as in Working Example 1 except that water was used instead of liquid A.

[0026]

#### Comparison Example 2

The heat-sensitive recording material of Comparison Example 1 was produced in the same manner as in Working Example 1 except that water was used instead of liquid B.

[0027]

#### Comparison Example 3

Liquids H and I were prepared by dispersing the compounds shown in the compositions below using a magnetic ball mill.

##### Liquid H

3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran	10 parts
10% Polyvinyl alcohol aqueous solution	10 parts
Water	30 parts

##### Liquid I

Bisphenol A	10 parts
10% Polyvinyl alcohol aqueous solution	10 parts
Water	30 parts

Next, a heat-sensitive coating liquid was prepared by mixing liquids H, I, F, and G in the proportions H:I:F:G = 1:3:4:1 on a support consisting of paper with a weight of 52 g/m<sup>2</sup>, so that the quantity adhering to the support was 52 g/m<sup>2</sup>. After drying, a calendering treatment was performed so that the Beck smoothness degree became 500-3000 seconds. In this way the heat-sensitive recording material of Comparison Example 3 was produced.

[0028]

#### Comparison Example 4

The heat-sensitive recording material of Comparison Example 4 was produced in the same manner as in Comparison Example 1 except that bis(3-allyl-4-hydroxyphenyl)sulfone was used instead of the bisphenol A in Liquid I.

[0029]

#### Comparison Example 5

The heat-sensitive recording material of Comparison Example 5 was produced in the same manner as in Comparison Example 1 except that

4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenyl sulfone instead of the bisphenol in Liquid I.

[0030]

The tests shown below were performed on the heat-sensitive recording materials of the working and comparison examples prepared as shown above. The results are shown in Table 1.

Color forming ability: The image densities and background densities when colors were formed under the conditions of 150°C, 2 kg/cm<sup>2</sup>, and 1 second, using a thermal gradient tester (Toyo Seiki Co.), were measured with a Macbeth densitometer RD-914.

Reliability: Test pieces were printed under the printing conditions mentioned above, cottonseed oil and DOA were applied to them, and they were left for 16 hours at 40°C. After this, the image and background densities were measured with a Macbeth densitometer. Furthermore, after the pieces were immersed in water for 16 hours, at room temperature, the densities of the image and background parts were measured with a Macbeth densitometer.

---

[0031]

Table 1-1)

Example No.	(A)	(B)	(C)	(D)	Color developing ability		Water		Cottonseed oil		DOA	
					Image parts	Back-ground parts	Image parts	Back-ground parts	Image parts	Back-ground parts	Image parts	Back-ground parts
Working Example 1	1-Methyl-2-phenyl-indole	1,4-Cyclohexylene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	—	Bisphenol A	0.74	0.07	—	—	0.72	0.12	0.70	0.09
Working Example 2	1-Methyl-2-phenyl-indole	1,4-Cyclohexylene bis(o-nitrobenzene sulfonate)	—	Bisphenol A	0.83	0.09	—	—	0.80	0.10	0.81	0.09
Working Example 3	1-Methyl-2-phenyl-indole	1,3-Cyclohexylene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	—	Bisphenol A	0.88	0.08	—	—	0.88	0.11	0.88	0.10
Working Example 4	1-Methyl-2-phenyl-indole	1,3-Cyclohexylene bis(o-nitrobenzene sulfonate)	—	Bisphenol A	0.81	0.10	—	—	0.80	0.12	0.88	0.09
Working Example 5	1-Methyl-2-phenyl-indole	2-Cyclohexylcyclohexyl-m-nitrobenzene sulfonate	—	Bisphenol A	0.92	0.09	—	—	0.91	0.10	0.87	0.09
Working Example 6	1-Methyl-2-phenyl-indole	2-Cyclohexylcyclohexyl-o-nitrobenzene sulfonate	—	Bisphenol A	0.84	0.11	—	—	0.80	0.11	0.80	0.12
Working Example 7	1-Methyl-2-phenyl-indole	2-Cyclohexylcyclohexyl-m-nitrobenzene sulfonate	—	Bisphenol A	0.90	0.12	—	—	0.88	0.10	0.87	0.12
Working Example 8	1-Methyl-2-phenyl-indole	4-Ter-butylcyclohexyl-m-nitrobenzene sulfonate	—	Bisphenol A	0.82	0.09	—	—	0.81	0.09	0.78	0.09
Working Example 9	2-Phenylindole	1,4-Cyclohexylene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	—	Bisphenol A	0.75	0.07	—	—	0.75	0.07	0.73	0.07

[0032]

Table 1-(2)

Example No.	(A)	(B)	(C)	(D)	Color developing ability		Water		Cottonseed oil		DOA	
					Image parts	Back-ground parts	Image parts	Back-ground parts	Image parts	Back-ground parts	Image parts	Back-ground parts
Working Example 10	2-Phenylindole	2-Cyclohexylcyclohexyl(m-nitrobenzene sulfonate)	—	Bisphenol A	0.82	0.09	—	—	0.80	0.09	0.79	0.09
Working Example 11	1-Methyl-2-phenylindole	1,4-Cyclohexylene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	—	4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone	0.79	0.09	—	—	0.78	0.10	0.77	0.10
Working Example 12	1-Methyl-2-phenylindole	1,4-Cyclohexylene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	—	Benzyl p-hydroxybenzoate	0.81	0.08	—	—	0.80	0.12	0.80	0.08
Working Example 13	1-Methyl-2-phenylindole	1,4-Cyclohexylene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	—	1,7-Bis(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxahexane	0.80	0.10	—	—	0.75	0.09	0.70	0.10
Working Example 14	1-Methyl-2-phenylindole	1,4-Cyclohexylidene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	Bis(4-formylphenyl)methylamine	4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone	1.37	0.14	1.00	0.08	1.40	0.26	1.39	0.19
Working Example 15	1-Methyl-2-phenylindole	1,4-Cyclohexylidene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	Bis(4-formylphenyl)methylamine	4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone	1.36	0.12	1.01	0.08	1.39	0.21	1.37	0.18
Working Example 16	1-Methyl-2-phenylindole	2-Cyclohexylcyclohexyl(m-nitrobenzene sulfonate)	Bis(4-formylphenyl)methylamine	4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone	1.32	0.13	1.00	0.07	1.38	0.23	1.36	0.20
Working Example 17	1-Methyl-2-phenylindole	2-Cyclohexylcyclohexyl(m-nitrobenzene sulfonate)	Tris(4-formylphenyl)amine	4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone	1.31	0.14	1.00	0.07	1.37	0.22	1.30	0.18

Working Example 18	2,4-Dihydroxybenzene	1,4-Cyclohexylidene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	Bis(4-formylphenyl)methylamine	4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone	1.23	0.09	1.01	0.08	1.30	0.12	1.18	0.23
Working Example 19	1,2,3-Trisubstituted benzene	1,4-Cyclohexylidene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	Bis(4-formylphenyl)methylamine	4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone	1.20	0.08	0.08	0.09	1.31	1.13	1.18	0.23

[0033]

Table 1-(3)

Example No.	(A)	(B)	(C)	(D)	Color developing ability		Water		Cottonseed oil		DOA	
					Image parts	Back-ground parts	Image parts	Back-ground parts	Image parts	Back-ground parts	Image parts	Back-ground parts
Comparison Example 1	Water	1,4-Cyclohexylene bis(m-nitrobenzene sulfonate)	-	Bisphenol A	0.36	0.07	-	-	-	-	-	-
Comparison Example 2	1-Methyl-2-phenylindole	Water	-	Bisphenol A	0.08	0.08	-	-	-	-	-	-
Comparison Example 3	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, bisphenol A				1.41	0.12	1.08	0.09	0.24	0.12	0.20	0.15
Comparison Example 4	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, bis(3-allyl-4-hydroxyphenyl)sulfone				1.31	0.13	0.76	0.12	0.64	0.16	0.44	0.20
Comparison Example 5	3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfone				1.35	0.12	0.65	0.11	0.31	0.15	0.35	0.19

[0033]

Effectiveness of the Invention

As is clear from comparing the working and comparison examples above, the heat-sensitive recording material of this invention is a heat-sensitive recording material using a novel color developing reaction which is characterized by the fact that color forming ingredients consisting of nitrogen-containing heterocyclic compounds or aromatic polyvalent hydroxyl compounds and acidic substances or, in addition, quinone compounds or carbonyl compounds with 2 or more carbonyl groups per molecule as constituent elements are developed by heating. The drawbacks of conventional heat-sensitive recording materials using electron-donating colorless dyes and electron-accepting developers are eliminated, and the reliability with respect to chemicals is excellent. The explanation of this invention which was given above centered on a heat-sensitive recording material, but the recording material of this invention can also be applied to other recording materials.

---



(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26 5/30			B 4 1 M 5/ 18	1 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁)				
(21) 出願番号	特願平6-104957			(71) 出願人 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月19日			(72) 発明者 早川 邦雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
				(72) 発明者 鳥居 昌史 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
				(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

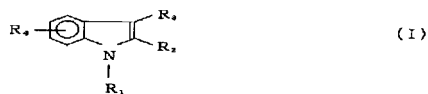
## (54) 【発明の名称】 記録材料

## (57) 【要約】

【目的】 新規な発色反応を利用した、保存性、及び信頼性（特に薬品に対する信頼性）に優れた感熱記録材料を提供する。

【構成】 下記一般式で示される化合物等の含窒素複素環化合物または芳香族多価ヒドロキシ化合物、酸性物質、或いは更に下記一般式で示されるカルボニル化合物及び／またはキノン化合物を構成要素とし、加熱により発色する感熱発色層を有することを特徴とする感熱記録材料。

## 【化1】



## 【化2】

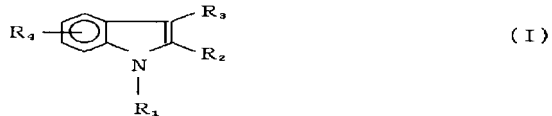


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上、含窒素複素環化合物および酸性物質を主成分とする発色層を設けたことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 前記含窒素複素環化合物が、下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の記録材料。

【化 1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、或いは置換または無置換のアラルキル基を表す。)

【請求項 3】 前記発色層中に、更に下記一般式 (II) で表されるカルボニル化合物を配合したことを特徴とする請求項 1 記載の記録材料。

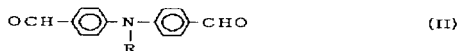
【化 2】



(式中、 $R$ は、水素原子、アルキル基、フェニル基、または 4-ホルミルフェニル基を表す。)

【請求項 4】 支持体上に、芳香族多価ヒドロキシ化合物、酸性物質および下記一般式 (II) で表されるカルボニル化合物を主成分とする発色層を設けたことを特徴とする記録材料。

【化 2】



(式中、 $R$ は、水素原子、アルキル基、フェニル基、または 4-ホルミルフェニル基を表す。)

【請求項 5】 前記発色層中に、更にキノン化合物を配合したことを特徴とする請求項 1 又は 4 記載の記録材料。

【請求項 6】 前記酸性物質が、加熱時熱分解を生じ酸性を発現する化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 4 記載の記録材料。

【請求項 7】 前記発色層中に、更に熱可融性物質を配合したことを特徴とする請求項 1 又は 4 記載の記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新しいタイプの記録材料に関するものであり、更に詳しくは画像の信頼性に優れた記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に感熱記録材料は、支持体上に電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体と電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録層を設け、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時に反応し記録画像が得られるものが現在主流であり、特公昭 43-4160 号、特公昭 45-14039 号公報等に開示されている。このような感熱記録材料は比較的簡単な装置で記録が得られ保守が容易であり、更に騒音の発生が少ないなどの利点があることからファクシミリ、ラベルプリンター、券売機等の記録材料として広く利用されている。

【0003】 このような電子供与性無色染料と電子受容性顔色剤を用いた感熱記録材料は、発色感度に優れ、発色濃度が高い等の優れた特性を有している。しかし、その一方でロイコ染料の可逆的な反応を利用しているため発色画像を長期間放置すると自然退色したり、あるいは化学薬品、油、水等との接触や露光によって短期間のうちに退色するといった好ましくない特性がある。不可逆反応を利用した感熱記録材料として、特公昭 32-8787 号、特公昭 34-6485 号公報に開示されている有機還元剤、キレート化剤などを電子供与体とし、有機酸金属塩を電子受容体とする金属塩系感熱記録材料、更に特開昭 58-38733 号、特開昭 58-54085 号公報に開示されているイミノ化合物とイソシアネート化合物からなる感熱記録材料等が挙げられる。これらの感熱記録材料は記録画像の安定性は優れているが地肌部の着色やカブリなどの欠点を有している。さらに、インドール誘導体を利用した感熱記録材料として、特開平 5-38875 号公報にアセトキシインドールと有機塩基を発色材料とした例が挙げられているが、発色性の点から実用化には至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来の感熱記録材料にみられるような欠点を克服し、新規な発色反応を利用した保存性及び信頼性に優れた記録材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、支持体上、含窒素複素環化合物および酸性物質を主成分とする発色層を設けたことを特徴とする記録材料が提供され、特に、前記含窒素複素環化合物が、下記一般式 (I) で表される化合物であること、

【化 1】

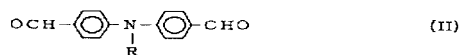


(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、水素原子、ハロゲン原

子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、或いは置換または無置換のアラルキル基を表す。)

或いは、前記発色層中に、更に下記一般式 (II) で表されるカルボニル化合物を配合したことをそれぞれ特徴とする前記記録材料が提供される。

【化2】



(式中、Rは、水素原子、アルキル基、フェニル基、または4-ホルミルフェニル基を表す。)

また、本発明によれば支持体上に、芳香族多価ヒドロキシ化合物、酸性物質および下記一般式 (II) で表されるカルボニル化合物を主成分とする発色層を設けたことを特徴とする記録材料が提供される。

【化2】



(式中、Rは、水素原子、アルキル基、フェニル基、または4-ホルミルフェニル基を表す。)

更にまた、本発明によれば、前記発色層中に、更にキノン化合物を配合したこと、或いは、前記酸性物質が、加熱地熱分解を生じ酸性を発現する化合物であること、或いはまた、前記発色層中に、更に熱可融性物質を配合したことをそれぞれ特徴とする前記記録材料が提供される。

【0006】即ち、本発明者等は、含窒素複素環化合物または芳香族多価ヒドロキシ化合物と酸性物質を主成分とする発色成分を、例えば加熱により発色させる記録材料において、更にカルボニル化合物として、キノン化合物及び/または前記一般式 (II) で示される分子内にカルボニル基を2個以上有する化合物を用いることにより、前記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。以下、本発明の記録材料の具体例として、感熱記録材料について更に詳しく説明する。

【0007】本発明において用いられる含窒素複素環化合物としては、インドール、イソインドール、インダゾール、カルバゾール、キノリン、ピリジン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、プリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール等が挙げられるが、特に下記一般式 (I) で表されるインドール誘導体が好ましい。

【化1】



前記一般式 (I) 中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>の具体的な例としては、水素原子、または弗素、塩素等のハロゲン原子、また、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、クロロメチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、フェノキシエチル基、ピリジルエチル基、ジクロロフェノキシエチル基、などのハロゲン原子、カルボニル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、オキサ基、アリールオキシカルボニル基、置換アミノ基、ヒドロキシ基などで置換してもよいアルキル基、また、フェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、アセチルフェニル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、メタンスルホンフェニル基、ナフチル基、ニトロフェニル基などのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アリールスルホン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基などの1個以上で置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基、更にまた、ベンジル基、フェネチル基、クロロベンジル基、ジクロロベンジル基、ニトロベンジル基、ヒドロキシベンジル基、メチルベンジル基、シアノベンジル基、メトキシベンジル基などのアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基などの1個以上で置換されていてもよいアラルキル基が挙げられる。

【0008】一般式 (I) で表される化合物としては次のようなものが挙げられるが必ずしもこれに限定されるものではない。インドール、1-メチルインドール、1-エチルインドール、1-フェニルインドール、1-ベンジルインドール、1, 2-ジメチルインドール、1-メチル-2-フェニルインドール、2-メチルインドール、3-メチルインドール、2-フェニルインドール、2-ヒドロキシフェニルインドール、2-ベンジルインドール、3-フェニルインドール、3-ベンジルインドール、1-メチル-2-エチルインドール、1, 3-ジメチルインドール、2, 3-ジメチルインドール、2, 5-ジメチルインドール、5-クロロインドール、5-クロロ-1, 2-ジメチルインドール、5-クロロ-1-メチル-2-フェニルインドール、5-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシ-1, 2-ジメチルインドール、5-メトキシ-1, 2-ジメチルインドール、1-メチル-2-クロロメチルインドール、1-メチル-2-トリルインドール等。

【0009】本発明において用いられる芳香族多価ヒドロキシ化合物としては次のようなものが挙げられる。レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログルシン、ヒドロキシハイドロキノン、ピロガロール-4-カルボン酸、フロログルシンカルボン酸、ジヒドロキシナフタレン等。

【0010】また、本発明において用いる酸性物質とし

ては、一般に使われるプロトン酸、ルイス酸が使用できる。具体的には、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸等の含硫黄酸、リン酸等の含リン酸、金属塩化合物等が挙げられる。更に、具体例を示すと次のものが挙げられる。ジニトロ安息香酸、ジクロロ安息香酸、ジヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、アセチルサリチル酸、マレイン酸、安息香酸、シアノ安息香酸、ニトロ安息香酸、トリフルオロメチル安息香酸、メトキシ安息香酸、クロロ安息香酸、アミノ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフトエ酸、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-ートリルスルホン、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、メシチレンスルホン酸、ジフェニルホスホン酸、フェニルホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸、フェニルリン酸、フェニルフォスフィン酸、サリチル酸亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化アルミ、ニトロフタル酸、ニトロイソフタル酸、没食子酸、トリフルオロメチルフタル酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、クロロベンゼンスルホン酸、メタンスルフィン酸、エタンスルフィン酸、ヒドロキシベンゼンスルフィン酸、ニトロベンゼンスルフィン酸、クロロベンゼンスルフィン酸等。

【0011】更に、本発明において加熱時に熱分解を発生し酸性を発現する化合物を利用することが可能である。本発明における加熱時に熱分解を起し酸性を発現する化合物としてはスルホン酸エステル化合物、芳香族アセチルオキシ化合物等が挙げられるが、特に熱分解温度が60℃以上のスルホン酸エステルが好ましい。本発明で用いられる熱分解温度60℃以上のスルホン酸エステル化合物としては例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、4-プロモベンゼンスルホン酸、4-メトキシベンゼンスルホン酸、4-ベンジルオキシベンゼンスルホン酸、β-ナフタレンスルホン酸、1, 3-ベンゼンジスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-ニトロベンゼンスルホン酸、4-ニトロベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸と、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-フェニルエタノール、1-フェニルプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第2ブタノール、第3ブタノール、アミルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルヘキサノール、4-メチルヘキサノール、4-第3ブチルシクロヘキサノール、2-シクロヘキサノール、4-シクロヘキサノール、2, 6-ジメチルシクロヘキサノール、ベンズヒドロール、1-フェニルエタノール、2, 3-ジヒドロインデン-2-オール、2-フェニル-1, 3-ジオキサシ-5-オール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、

1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、2, 2-ビス(4-シクロヘキシル)プロパン等とのエステル化合物が挙げられる。

【0012】具体的には次のものが挙げられる。シクロヘキシル-p-トルエンスルホネート、シクロヘキシルベンゼンスルホネート、シクロヘキシル-o-ニトロベンゼンスルホネート、シクロヘキシル-m-ニトロベンゼンスルホネート、シクロヘキシル-p-ニトロベンゼンスルホネート、シクロヘキシル-β-ナフタレンスルホネート、シクロヘキシルメタンスルホネート、2-メチルシクロヘキシル-p-トルエンスルホネート、2-メチルシクロヘキシルベンゼンスルホネート、2-メチルシクロヘキシル-o-ニトロベンゼンスルホネート、2-メチルシクロヘキシル-m-ニトロベンゼンスルホネート、2-メチルシクロヘキシル-p-ニトロベンゼンスルホネート、2-メチルシクロヘキシル-β-ナフタレンスルホネート、2-メチルシクロヘキシルメタンスルホネート、2-シクロヘキシルシクロヘキシル-p-トルエンスルホネート、2-シクロヘキシルシクロヘキシルベンゼンスルホネート、2-シクロヘキシルシクロヘキシル-o-ニトロベンゼンスルホネート、2-シクロヘキシルシクロヘキシル-m-ニトロベンゼンスルホネート、2-シクロヘキシルシクロヘキシル-p-ニトロベンゼンスルホネート、2-シクロヘキシルシクロヘキシル-β-ナフタレンスルホネート、2-シクロヘキシルシクロヘキシルメタンスルホネート、4-第3ブチルシクロヘキシル-p-トルエンスルホネート、4-第3ブチルシクロヘキシルベンゼンスルホネート、4-第3ブチルシクロヘキシル-o-ニトロベンゼンスルホネート、4-第3ブチルシクロヘキシル-m-ニトロベンゼンスルホネート、4-第3ブチルシクロヘキシル-p-ニトロベンゼンスルホネート、4-第3ブチルシクロヘキシル-β-ナフタレンスルホネート、4-第3ブチルシクロヘキシルメタンスルホネート、1, 3-シクロヘキシレンビス(p-トルエンスルホネート)、1, 3-シクロヘキシレンビス(ベンゼンスルホネート)、1, 3-シクロヘキシレンビス(o-ニトロベンゼンスルホネート)、1, 3-シクロヘキシレンビス(m-ニトロベンゼンスルホネート)、1, 3-シクロヘキシレンビス(p-ニトロベンゼンスルホネート)、1, 3-シクロヘキシレンビス(β-ナフタレンスルホネート)、1, 4-シクロヘキシレンビス(p-トルエンスルホネート)、1, 4-シクロヘキシレンビス(ベンゼンスルホネート)、1, 4-シクロヘキシレンビス(o-ニトロベンゼンスルホネート)、1, 4-シクロヘキシレンビス(m-ニトロベンゼンスルホネート)、1, 4-シクロヘキシレンビス(p-ニトロベンゼンスルホネート)、1, 4-シクロヘキシレンビス

(メタンスルホネート)、1, 4-シクロヘキシレンビス(β-ナフタレンスルホネート)、2, 3-ブチレンビス(p-トルエンスルホネート)、2, 3-ブチレンビス(ベンゼンスルホネート)、2, 3-ブチレンビス(o-ニトロベンゼンスルホネート)、2, 3-ブチレンビス(m-ニトロベンゼンスルホネート)、2, 3-ブチレンビス(p-ニトロベンゼンスルホネート)、2, 3-ブチレンビス(メタンスルホネート)、2, 3-ブチレンビス(β-ナフタレンスルホネート)、ジフェニルメタンp-トルエンスルホネート、ジフェニルメタンベンゼンスルホネート、ジフェニルメタンo-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニルメタンm-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニルメタンp-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニルメタンメタンスルホネート、ジフェニルメタンβ-ナフタレンスルホネート、1-フェニルエチルp-トルエンスルホネート、1-フェニルエチルベンゼンスルホネート、1-フェニルエチルo-ニトロベンゼンスルホネート、1-フェニルエチルm-ニトロベンゼンスルホネート、1-フェニルエチルp-ニトロベンゼンスルホネート、1-フェニルエチルメタンスルホネート、1-フェニルエチルβ-ナフタレンスルホネート、4-シクロヘキシルシクロヘキシル

ベンゼンスルホネート、2-フェニル-1, 3-ジオキサソ-5-イルベンゼンスルホネート、2, 3-ジヒドロインデン-2-イルベンゼンスルホネート

【0013】本発明において用いられる下記一般式(I)で示されるカルボニル化合物としては、ビス(4-ホルミルフェニル)メチルアミン、ビス(4-ホルミルフェニル)エチルアミン、ビス(4-ホルミルフェニル)アミン、トリス(4-ホルミルフェニル)アミンが挙げられ、これら化合物はUSP2558285に記載された合成方法によって得られる。

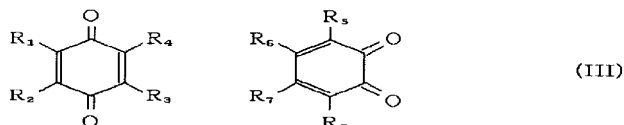
【化2】



(式中、Rは、水素原子、アルキル基、フェニル基、または4-ホルミルフェニル基を表す。)

【0014】本発明の感熱記録材料は、発色成分として更にキノン化合物を併用することにより信頼性のより高い画像を得ることが可能となる。この際に使用されるキノン化合物の具体例としては、下記一般式(III)で表される化合物が挙げられる。

【化3】



(式中、R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリルスルホニル基を表す。)

【0015】具体例として次のものが挙げられる。ベンゾキノ、ナフトキノ、アントラキノ、クロラニル、2-メチルナフトキノ、ジクロロナフトキノ、クロラニル酸、ジベンゾイルベンゾキノ、ジシアノジクロロベンゾキノ、テトラシアノキノ、ジプロモジシアノキノ、テトラプロモキノ、テトラメトキシカルボニルベンゾキノ、テトラフェノキシカルボニルベンゾキノ、ジベンジルオキシジクロロベンゾキノ、ジエトキシカルボニルジフェニルスルホニルベンゾキノ

【0016】また、本発明の感熱記録材料は、発色成分として更に熱可融性化合物を併用することにより熱感度を向上させることが可能である。その際に使用されている熱可融性化合物としては、従来のロイコタイプの感熱記録材料に使用されている熱可融性化合物、および顕色剤として使用されているフェノール化合物が好ましいものとして挙げられる。特に酸性物質として加熱時に熱分

解を生起して酸性を発現させる化合物を用いる場合には酸性雰囲気下で分解が促進される効果が期待されることからフェノール系化合物の利用が好ましく、この場合にはフェノール系化合物以外にも有機カルボン酸を使用することも可能である。

【0017】これらの熱可融性化合物の具体例を挙げると以下のものがある。4, 4'-イソプロピリデンビスフェノール、4, 4'-ジフェノールスルホン、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、1, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルスルホン、2, 4'-ジフェノールスルホン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシミル)ベンゼン、プロトカテキ酸ベンジル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)プロパン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジヒドロキシプロパン、ステアリン酸アミド、p-ベンジルピフェ

ニル、トリフェニルメタン、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、ジフェニルカーボネイト、テレフタル酸ジベンジル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸（p-トリルメチル）エステル、1, 4-ビス（2-ビニルオキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（フェノキシ）エタン、p-トルエンスルホン酸フェニル等。

【0018】本発明の感熱記録材料は、含窒素複素環化合物または芳香族多価ヒドロキシ化合物と酸性物質等とを通常水中で微細分散し塗液とし、支持体上に塗布することにより作成することができる。従って、本発明の感熱発色層の塗液中には通常バインダーを用いるが、該バインダーとしては、澱粉類、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、ジソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂等を用いることができる。

【0019】更に、塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することができ、例えば、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル、脂肪酸金属塩等の分散剤、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、そ

の他消泡剤、蛍光染料、着色染料、等が適宜添加される。また、更に必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックスカルナウバロウ、エステルワックス等のワックス類、カオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、焼成カオリン、酸化チタン、珪藻土等の無機顔料を添加することも可能である。

【0020】本発明の感熱記録材料を構成する支持体としては、紙、フィルム、合成紙等が挙げられる。

【0021】また、本発明においては支持体と感熱発色層の間に熱可塑性樹脂からなるプラスチック球状中空粒子を主成分とした中間層を有することにより熱感度が著しく向上する。本発明のプラスチック球状中空粒子を主成分とした中間層は断熱層として作用し熱エネルギーの効率的活用に効果がある。ここで用いられる中空粒子は熱可塑性樹脂を殻とし、内部に空気またはその他の気体を含有するもので既に発泡状態となっている微小中空粒子であり、平均粒径2～10μmのものが用いられる。ここでプラスチック球状中空粒子の殻として用いられ熱可塑性樹脂としては、特に塩化ビニリデンとアクリロニトリルを主体とする共重合体樹脂が好ましい。

【0022】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下に示す%および部は重量基準である。下記組成よりなる混合物を各々別々に磁性ボールミルを用いて分散し〔A液〕、〔B液〕、〔C液〕、〔D液〕、〔E液〕、〔F液〕、〔G液〕を調整した。

〔A液〕

表1中の（A）で表される化合物	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部
水	30部

〔B液〕

表1中の（B）で表される化合物	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部
水	30部

〔C液〕

表1中の（C）で表される化合物	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部
水	30部

〔D液〕

表1中の（D）で表される化合物	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部
水	30部

〔E液〕

クロラニル	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部
水	30部

〔F液〕

炭酸カルシウム	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部
水	30部

〔G液〕

ステアリン酸亜鉛	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部
水	30部

【0023】実施例1～13

前記〔A液〕～〔G液〕を、〔A液〕：〔B液〕：〔D液〕：〔E液〕：〔F液〕：〔G液〕＝1：1：6：1：3：1となるように液合し、感熱塗布液を調整し、坪量52g/m<sup>2</sup>の紙からなる支持体上に、付着量が14g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、乾燥した後、ベック平滑度500～3000秒となるようにキャレンダー処理して各実施例の感熱記録材料を作成した。

【0024】実施例14～19

前記〔A液〕～〔G液〕を、〔A液〕：〔B液〕：〔C液〕：〔D液〕：〔E液〕：〔F液〕：〔G液〕＝1：1：4：2：1：3：1となるように混合し感熱塗布液を調整し、該塗布液を用いた以外は実施例1～13と同

〔H液〕

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部
水	30部

〔I液〕

ビスフェノールA	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10部
水	30部

次に、〔H液〕：〔I液〕：〔F液〕：〔G液〕＝1：3：4：1となるように混合し感熱塗布液を調整し、坪量52g/m<sup>2</sup>の紙からなる支持体上に、坪量52g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥した後ベック平滑度500～3000秒になるようにキャレンダー処理して比較例3の感熱記録材料を作成した。

【0028】比較例4

比較例1において〔I液〕のビスフェノールAの代りにビス（3-アリル-4-ヒドロキシフェニル）スルホンを用いた以外は比較例1と同様にして比較例4の感熱記録材料を作成した。

【0029】比較例5

比較例1において〔I液〕のビスフェノールAの代りに4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを用いた以外は比較例1と同様にして比較例5の感熱

様にして各実施例の感熱記録材料を作成した。

【0025】比較例1

実施例1においてA液の代わりに水を使用した以外は実施例1と同様にして比較例1の感熱記録材料を作成した。

【0026】比較例2

実施例1においてB液の代わりに水を使用した以外は実施例1と同様にして比較例2の感熱記録材料を作成した。

【0027】比較例3

下記組成よりなる混合物を各々別々に磁性ボールミルを用いて分散し〔H液〕、〔I液〕を調整した。

記録材料を作成した。

【0030】以上のように作成した実施例及び比較例の感熱記録材料に対して以下に示す試験を行った。その結果を表1に示す。

発色性：東洋精機(株)製熱傾斜試験機を用いて150℃、2kg/cm<sup>2</sup>、1秒の条件にて発色させた時の画像濃度、地肌濃度をマクベス濃度計RD-914にて測定した。

信頼性：上記印字条件にて印字した試験片に綿実油、DOAを塗布し、40℃、16時間放置後の画像部および地肌部の濃度をマクベス濃度計で測定した。更に水中に室温にて16時間浸漬したのち画像部および地肌部の濃度をマクベス濃度計で測定した。

【0031】

【表1-(1)】

【 0 0 3 2 】

【表 1 - ( 2 )】

実験番号	(A)	(B)	(C)	(D)	果 色 性		水		精 製 法		DOA	
					屈折率	旋光度	溶解度	抽出率	再結晶	再結晶	再結晶	再結晶
実験例 1	1-メチル-2-フェニルインドール	1,4-ジクロロヘキシルシレンビス (m-ニトロベンゼンスルホン酸)	—	ビスフェノールA	0.74	0.07	—	—	0.72	0.12	0.73	0.09
実験例 2	1-メチル-2-フェニルインドール	1,4-ジクロロヘキシルシレンビス (O-ニトロベンゼンスルホン酸)	—	ビスフェノールA	0.82	0.08	—	—	0.80	0.10	0.81	0.09
実験例 3	1-メチル-2-フェニルインドール	1,3-ジクロロヘキシルシレンビス (m-ニトロベンゼンスルホン酸)	—	ビスフェノールA	0.80	0.08	—	—	0.80	0.11	0.80	0.10
実験例 4	1-メチル-2-フェニルインドール	1,3-ジクロロヘキシルシレンビス (O-ニトロベンゼンスルホン酸)	—	ビスフェノールA	0.81	0.10	—	—	0.80	0.12	0.80	0.08
実験例 5	1-メチル-2-フェニルインドール	2-ジクロロヘキシルシクロヘキシル-ロ-ニトロベンゼンスルホン酸	—	ビスフェノールA	0.82	0.08	—	—	0.81	0.10	0.81	0.08
実験例 6	1-メチル-2-フェニルインドール	2-ジクロロヘキシルシクロヘキシル-O-ニトロベンゼンスルホン酸	—	ビスフェノールA	0.84	0.11	—	—	0.80	0.11	0.80	0.12
実験例 7	1-メチル-2-フェニルインドール	2-ジクロロヘキシルシクロヘキシル-ロ-ニトロベンゼンスルホン酸	—	ビスフェノールA	0.90	0.12	—	—	0.88	0.10	0.87	0.12
実験例 8	1-メチル-2-フェニルインドール	4-tert-ブチルシクロヘキシル-ロ-ニトロベンゼンスルホン酸	—	ビスフェノールA	0.82	0.09	—	—	0.81	0.09	0.78	0.09
実験例 9	2-フェニルインドール	1,4-ジクロロヘキシルシレンビス (m-ニトロベンゼンスルホン酸)	—	ビスフェノールA	0.75	0.07	—	—	0.75	0.07	0.73	0.07



【0033】  
【表1-(3)】

実施番号	(A)	(B)	(C)	(D)	異色性			水			精製率			DOA
					固液相	液液相	気液相	固液相	液液相	気液相	固液相	液液相	気液相	
実施例10	2-フェニルインドール	2-シクロヘキシルシクロヘキシル- ニトロロベンゼンスルホ ネート	—	ビスフェノールA	0.82	0.08	—	—	—	—	0.80	0.08	0.79	0.09
実施例11	1-メチル-2-フェニルインドール	1,4-シクロヘキシルシクロヘキシル- ( $m$ -ニトロロベンゼン)スルホネート	—	4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルエーテル	0.78	0.08	—	—	—	—	0.78	0.10	0.77	0.10
実施例12	1-メチル-2-フェニルインドール	1,4-シクロヘキシルシクロヘキシル- ( $m$ -ニトロロベンゼン)スルホネート	—	p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル	0.81	0.08	—	—	—	—	0.80	0.12	0.80	0.09
実施例13	1-メチル-2-フェニルインドール	1,4-シクロヘキシルシクロヘキシル- ( $m$ -ニトロロベンゼン)スルホネート	—	1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,5-ジイソプロポキシベンゼン	0.80	0.10	—	—	—	—	0.75	0.08	0.79	0.10
実施例14	1-メチル-2-フェニルインドール	1,4-シクロヘキシルシクロヘキシル- ( $m$ -ニトロロベンゼン)スルホネート	ビス(4-ホルミルフェニル)メチルアミン	4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルエーテル	1.37	0.14	1.00	0.09	1.00	0.09	1.40	0.25	1.39	0.18
実施例15	1-メチル-2-フェニルインドール	1,4-シクロヘキシルシクロヘキシル- ( $m$ -ニトロロベンゼン)スルホネート	ビス(4-ホルミルフェニル)メチルアミン	4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルエーテル	1.36	0.12	1.01	0.09	1.01	0.09	1.38	0.21	1.37	0.18
実施例16	1-メチル-2-フェニルインドール	2-シクロヘキシルシクロヘキシル- ニトロロベンゼン スルホネート	ビス(4-ホルミルフェニル)メチルアミン	4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルエーテル	1.32	0.13	1.00	0.07	1.00	0.07	1.38	0.23	1.36	0.20
実施例17	1-メチル-2-フェニルインドール	2-シクロヘキシルシクロヘキシル- ニトロロベンゼン スルホネート	トリス(4-ホルミルフェニル)アミン	4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルエーテル	1.31	0.14	1.00	0.07	1.00	0.07	1.37	0.22	1.30	0.18
実施例18	2,4-ジヒドロキシベンゼン	1,4-シクロヘキシルシクロヘキシル- ( $m$ -ニトロロベンゼン)スルホネート	ビス(4-ホルミルフェニル)メチルアミン	4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルエーテル	1.25	0.09	1.01	0.08	1.01	0.08	1.39	0.12	1.18	0.23
実施例19	1,2,3-トリヒドロキシベンゼン	1,4-シクロヘキシルシクロヘキシル- ( $m$ -ニトロロベンゼン)スルホネート	ビス(4-ホルミルフェニル)メチルアミン	4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルエーテル	1.20	0.08	0.98	0.08	0.98	0.08	1.31	0.13	1.18	0.23

実施例	(A)	(B)	(C)	(D)	発色性		水		熱変色		DQA	
					検出率	発色率	溶解部	発色部	溶解部	発色部	溶解部	発色部
比較例 1	(A)	1, 4-シクロヘキセンビス (m-ニトロベンゼン)スルホン -ト	—	ビスフェノール A	0.35	0.27	—	—	—	—	—	—
比較例 2	1-メチル-2- フェニルインドール	(A)	—	ビスフェノール A	0.08	0.08	—	—	—	—	—	—
比較例 3	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-ア ニリンフルオラン	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-ア ニリンフルオラン	—	ビスフェノール A	1.41	0.12	1.08	0.09	0.24	0.12	0.20	0.15
比較例 4	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-ア ニリンフルオラン	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-ア ニリンフルオラン	—	ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェ ニル) スルホン	1.31	0.13	0.78	0.12	0.64	0.16	0.44	0.20
比較例 5	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-ア ニリンフルオラン	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-ア ニリンフルオラン	—	4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシ フェニルスルホン	1.35	0.12	0.65	0.11	0.31	0.15	0.35	0.18

# 【0034】

【発明の効果】前記実施例及び比較例の対比により明らかなように、本発明の感熱記録材料は、含窒素複素環化合物または芳香族多価ヒドロキシ化合物と酸性物質或いは更にキノン化合物または分子内にカルボニル基を2個以上含むカルボニル化合物を構成要素としてなる発色成分を加熱により発色することを特徴とする新規な発色反応を利用した感熱記録材料であり、従来の電子供与性無色染料と電子受容性顕色剤を用いた感熱記録材料の欠点を解消した、薬品に対する信頼性に優れたものである。以上、本発明を感熱記録材料を中心に説明したが、本発明の記録材料は感圧、その他の記録材料にも適用することができる。